

アカデミックプログラム [A講演] | 08. 触媒：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:40 📍 [C]C403(第2学舎 2号館 [4階] C403)

**[[C]C403-2am] 08. 触媒**

座長：山口 友一、山本 旭

## ◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[C]C403-2am-01]

錯体重合法およびフラックス処理により調製した700 nmまでの可視光を利用できるRuドーピングSrTiO<sub>3</sub>単一粒子型光触媒を用いた水分解○花房 ちさと<sup>1</sup>、山口 友一<sup>1,2</sup>、工藤 昭彦<sup>1,2</sup> (1. 東京理科大学、2. 東理大総研カーボンバリュー)

## ◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[C]C403-2am-02]

(Cu<sub>z</sub>Ag<sub>1-z</sub>Ga<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Zn<sub>2x</sub>S<sub>2</sub>光触媒による可視光水素生成活性の機械学習を活用した固溶比依存性の予測と実証実験○小鹿野 真衣<sup>1</sup>、高原 渉<sup>2</sup>、原嶋 庸介<sup>2,3</sup>、山口 友一<sup>1,4</sup>、藤井 幹也<sup>2,3</sup>、工藤 昭彦<sup>1,4</sup> (1. 東理大理、2. 奈良先端大物質、3. 奈良先端大DSC、4. 東理大総研カーボンバリュー)

## ◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[C]C403-2am-03]

BiVO<sub>4</sub>光電極を用いたプラスチックの酸化反応における電解液の影響○櫻井 拓弥<sup>1</sup>、王 謙<sup>1</sup> (1. 名古屋大学)

## ◆ 英語

9:30 ~ 9:40

[[C]C403-2am-04]

機械学習モデルの重要度解析を用いたマイクロ波焼結ヘマタイト光アノード電極の特徴抽出

○松沢 馨<sup>1</sup>、永井 優也<sup>1</sup>、片山 建二<sup>1</sup> (1. 中央大学)

## ◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[C]C403-2am-05]

酸化亜鉛ナノ結晶を用いたパーフルオロアルキル化合物の近紫外光分解メカニズムの解明

○金尾 周平<sup>1</sup>、山口 真依<sup>1</sup>、豊田 悠斗<sup>1</sup>、岡安 祥徳<sup>1</sup>、永井 邑樹<sup>1</sup>、小林 洋一<sup>1,2</sup> (1. 立命館大学、2. JST さきがけ)

## ◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[C]C403-2am-06]

コアシェル半導体ナノ結晶を用いたパーフルオロアルキル化合物の可視光分解

○田中 恒輝<sup>1</sup>、永井 邑樹<sup>1</sup>、小林 洋一<sup>1,2</sup> (1. 立命館大、2. JST さきがけ)

## ◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[C]C403-2am-07]

含酸素メラミン誘導体を用いる窒化炭素の合成と光触媒活性

○宮田 和樹<sup>1</sup>、白石 康浩<sup>1</sup>、平井 隆之<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

---

10:10 ~ 10:20

休憩

---

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[C]C403-2am-08]

長波長吸収共役ポリマーとRu(II)-Ru(II)超分子光触媒のハイブリッドによる高機能CO<sub>2</sub>還元光触媒反応

○中尾 貴介<sup>1</sup>、Sunghan Choi<sup>1</sup>、榊原 教貴<sup>2</sup>、Ewan McQueen<sup>3</sup>、Sebastian Sprick<sup>3</sup>、石谷 治<sup>1</sup> (1. 広島大学、2. 東京科学大学、3. ストラスクライド大学)

---

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[C]C403-2am-09]

Fe-MOF/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>光触媒を用いたCO<sub>2</sub>の還元

○小林 俊範<sup>1</sup>、川上 愛咲子<sup>1</sup>、何 婕<sup>1</sup>、古川 行夫<sup>1</sup> (1. 早大・先進理工)

---

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[C]C403-2am-10]

光/生体触媒によるアセト酢酸を原料とした生分解性高分子モノマー合成に関する研究

○久保 誠貴<sup>1</sup>、天尾 豊<sup>2</sup> (1. 大阪市立大学、2. 大阪公立大学)

---

◆ 英語

10:50 ~ 11:00

[[C]C403-2am-11]

SiO<sub>2</sub>被覆ZnO光触媒への欠陥導入とそのメタン光酸化活性への影響

○張 瀚<sup>1</sup>、山本 旭<sup>1</sup>、吉田 寿雄<sup>1</sup> (1. 京都大学)

---

◆ 英語

11:00 ~ 11:10

[[C]C403-2am-12]

gap reactorを用いた光加熱型タンデムメタン水蒸気改質反応

○王 浩晨<sup>1</sup>、西野 優冴<sup>1</sup>、山本 旭<sup>1</sup>、吉田 寿雄<sup>1</sup> (1. 京都大学)

---

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[C]C403-2am-13]

Niナノ粒子のNiサイトをRu原子で置換したNi-Ru/ZrO<sub>2</sub>光触媒を用いた光量と温度を変化させたCO<sub>2</sub>光還元反応

○佐々木 将人<sup>1</sup>、張 宏偉<sup>2</sup>、大弓 知輝<sup>1</sup>、泉 康雄<sup>1</sup> (1. 千葉大学、2. 中国成都バイオガス科学研)

---

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[C]C403-2am-14]

ニッケル金属ナノ粒子を担持させたTiO<sub>2</sub>光触媒の表面酸素欠陥とTiO<sub>2</sub>結晶相の違いによる、メタン生成活性の比較

○関根 悠太<sup>1</sup>、大弓 知輝<sup>1</sup>、泉 康雄<sup>1</sup> (1. 千葉大学大学院)

---

🇯🇵 日本語

11:30 ~ 11:40

[[C]C403-2am-15]

Ru数原子粒子担持CeO<sub>2</sub>を使用した光触媒的アンモニア合成

○渡辺 裕太<sup>1</sup>、佐々木 将人<sup>1</sup>、能島 昭史<sup>2</sup>、牧野 伸彦<sup>2</sup>、久 正明<sup>2</sup>、中嶋 孝宏<sup>2</sup>、泉 康雄<sup>1</sup> (1. 千葉大学  
院、2. (株) KRI)

---

## 錯体重合法およびフラックス処理により調製した 700 nm までの可視光を利用できる Ru ドーピング SrTiO<sub>3</sub> 単一粒子型光触媒を用いた水分解

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>2</sup>) ○花房 ちさと<sup>1</sup>・山口 友一<sup>1,2</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

Water Splitting over Ru-Doped SrTiO<sub>3</sub> Prepared by a Polymerizable Complex Method and a Flux Treatment as a Single Particulate Photocatalyst Utilizing Visible Light up to 700 nm (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Chisato Hanafusa,<sup>1</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,2</sup> Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

We have reported that a photocatalytic water splitting activity under visible light over Ru-doped SrTiO<sub>3</sub> extensively enhanced by the SrCl<sub>2</sub>-flux treatment<sup>1,2)</sup> and loading CrO<sub>x</sub>/Rh and CoOOH cocatalysts by the photodeposition method<sup>2,3)</sup> which is necessary for preparation of SrTiO<sub>3</sub>:Al with high apparent quantum yield and doping a small amount of Ru.<sup>4)</sup> However, the activity is low at the present stage. In the present study, we investigated the effect of co-doping on water splitting under visible light irradiation over a Ru-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst.

The diffuse reflectance spectra of the prepared photocatalysts suggested that the Ru ions were controlled to Ru<sup>3+</sup> ions by Sb, Nb, and Ta co-doping. Additionally, the 0.03% of Sb co-doped sample showed the efficient water splitting activity under visible light irradiation in comparison with the Ru-doped sample. The optimized photocatalyst responded to 700 nm and the apparent quantum yield reached 1.8% at 420 nm.

**Keywords :** Water splitting; Metal oxide; Doping Ru; Visible light; Green hydrogen production

当研究室ではこれまでに、高い量子収率を示す SrTiO<sub>3</sub>:Al の調製に必要な SrCl<sub>2</sub> フラックス処理<sup>1,2)</sup>、光電着法による CrO<sub>x</sub>/Rh 助触媒と CoOOH 助触媒の共担持<sup>2,3)</sup>に加え、Ru 微量ドーピングにより単一粒子型可視光水分解に活性な Ru ドーピング SrTiO<sub>3</sub> 光触媒を開発してきた<sup>4)</sup>。しかしその活性は未だ低く、社会実装に向けさらなる高活性化が望まれる。そこで本研究では、錯体重合法およびフラックス処理によって調製した Ru ドーピング SrTiO<sub>3</sub> 光触媒による可視光水分解の高活性化を目的として、共ドーピング効果を調べた。

光触媒の拡散反射スペクトルより、Sb や Nb, Ta の共ドーピングによって Ru イオンが 3 価に価数制御されたことが示唆された。そして、本光触媒は可視光照射下における水分解において Ru 単独ドーパ体よりも高い活性を示し、特に Sb を 0.03% 共ドーピングしたときに最も高い水分解活性を示した。本光触媒は 700 nm までの光に応答して水を分解し、420 nm における外部量子収率 (AQY) は 1.8% に達した。

1) H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1733.

2) T. Takata, K. Domen *et al.*, *Nature* **2020**, 581, 411.

3) K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Nature* **2006**, 440, 295.

4) K. Kaiya, A. Kudo *et al.*, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 16025.

## 機械学習を活用した $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$ 光触媒による 可視光水素生成活性の固溶比依存性の予測と実証実験

(東理大理<sup>1</sup>・奈良先端大物質<sup>2</sup>・奈良先端大 DSC<sup>3</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>4</sup>)  
小鹿野 真衣<sup>1</sup>・高原 渉<sup>2</sup>・原嶋 庸介<sup>2,3</sup>・山口 友一<sup>1,4</sup>・藤井 幹也<sup>2,3</sup>・工藤 昭彦<sup>1,4</sup>

Experimental Demonstration of Dependence of Solid Solution Ratio on Sacrificial Hydrogen Evolution over  $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  Photocatalysts Predicted by Machine Learning

(<sup>1</sup> Faculty of Science, Tokyo University of Science, <sup>2</sup>NAIST, Material Science, <sup>3</sup>NAIST, DSC, <sup>4</sup>Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science) ○ Mai Ogano,<sup>1</sup> Wataru Takahara,<sup>2</sup> Yosuke Harashima,<sup>2,3</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,4</sup> Mikiya Fujii,<sup>2,3</sup> Akihiko Kudo<sup>1,4</sup>

Recently, we successfully developed highly active  $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{ZnSn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_4$  solid solution photocatalysts by employing machine learning based on a dataset of metal sulfide photocatalysts developed by our group.<sup>1)</sup> In this study, we developed highly active  $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  photocatalysts with more variables in the solid solution ratio by utilizing machine learning.

Sacrificial hydrogen evolution over  $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  photocatalysts with various solid solution ratios predicted by machine learning was performed under visible light irradiation. Then the proposed photocatalysts were prepared practically. XRD patterns revealed that these photocatalysts are synthesized in a single phase of chalcopyrite type structure. Resulting in that  $(\text{Cu}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4})_{0.9}\text{Zn}_{0.2}\text{S}_2$  (Band gap: 1.9 eV) showed the highest activity among the photocatalysts. In conclusion, we successfully developed highly active  $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  photocatalysts by employing machine learning.

**Keywords :** materials informatics; machine learning; metal sulfide; solid solution; visible light

最近われわれは、当研究室で開発された金属硫化物光触媒データを基にした機械学習モデルを活用することで、水素生成に高活性な  $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{ZnSn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_4$  金属硫化物固溶体光触媒を開発することに成功した<sup>1)</sup>。そこで本研究では、更なる発展形として、固溶比変数がより多い $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  固溶体光触媒に対して機械学習を適用することで、高活性な光触媒を開発することを目指した。

機械学習により提案された、未合成の領域における $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  光触媒を合成した。これらの X 線回折パターンの結果から $(x, y, z) = (0.1, 0.4, 0.2-0.9)$ の範囲においてカルコパイライト型の生成物が単相で得られたことが確認された。また、拡散反射スペクトルから吸収端波長のシフトが確認された。その後、可視光照射下における犠牲試薬存在下での水素生成活性を調べたところ、 $(\text{Cu}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4})_{0.9}\text{Zn}_{0.2}\text{S}_2$  (バンドギャップ: 1.92 eV) が、現状もっとも高い活性を示した。このように機械学習による組成式の最適化により、高活性な $(\text{Cu}_z\text{Ag}_{1-z}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$  固溶体光触媒の開発に成功した。

1) 小鹿野, 高原, 原嶋, 山口, 藤井, 工藤, 2024 年光化学討論会, 2P104E (2024).

## BiVO<sub>4</sub> 光電極を用いたプラスチックの酸化反応における電解液の影響

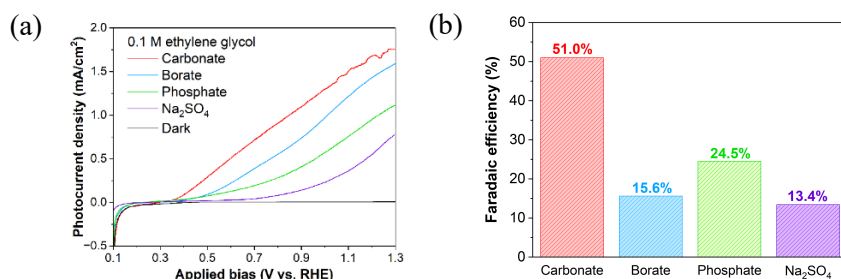
(名古屋大<sup>1</sup>) ○櫻井 拓弥<sup>1</sup>・王 謙<sup>1</sup>

Effect of Electrolyte on the Plastic Photoreforming Performance over BiVO<sub>4</sub> Photoanode  
(<sup>1</sup>Nagoya University) ○Takuya Sakurai,<sup>1</sup> Qian Wang<sup>1</sup>

Plastic photoreforming, a photocatalytic process that uses light to oxidize plastic waste into valuable chemicals while simultaneously reducing water to produce hydrogen, is gaining attention as a sustainable technology for plastic recycling. However, its practical application requires the development of photocatalysts that can effectively and selectively convert plastic into specific organic products. One key factor in this process is the influence of electrolytes on the surface properties of photoelectrodes. In this study, we investigate the oxidation of ethylene glycol (EG), a monomer of polyethylene terephthalate, over a BiVO<sub>4</sub> photoanode in various electrolytes, including carbonate, borate, phosphate, and sulfate. We found that using carbonate as the electrolyte significantly enhances the photocurrent and induces a cathodic shift of onset potential compared to other electrolytes (Fig. 1a). Furthermore, EG oxidation in carbonate electrolyte achieves 58% Faradaic efficiency for formate production at 1.0 V<sub>RHE</sub> (Fig. 1b).

**Keywords :** Photoelectrochemistry, Plastic photoreforming, BiVO<sub>4</sub> photoanode

光触媒と光エネルギーを利用してプラスチック廃棄物を有用な化学品へと変換すると同時に、水から水素を生成する反応は、持続可能なプラスチックリサイクル技術として注目を集めている。しかし、この技術の実用化には、プラスチック廃棄物を高効率かつ選択的に特定の有機物に変換できる光触媒の開発が不可欠である。また、電解質は光触媒の表面特性に影響を与え、効率と選択性を左右する重要な要素の一つとされる。本研究では、BiVO<sub>4</sub> 光アノードと、炭酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩を含む様々な電解液を用いて、ポリエチレンテレフタレートモノマーであるエチレングリコール (EG) の酸化反応を評価した。その結果、炭酸塩電解液では、他の電解液と比較して光電流が大幅に増加し、立ち上がり電位は低電位側にシフトすることが明らかになった (Fig. 1a)。さらに、炭酸塩電解液中における EG 酸化反応では、1.0 V<sub>RHE</sub> 条件下でギ酸に対するファラデー効率が 58% に達する高い選択性が得られた (Fig. 1b)。



**Fig. 1** Performance of ethylene glycol oxidation using BiVO<sub>4</sub> photoanode in various electrolytes (pH = 9.5). (a) Linear sweep voltammetry (b) Faradaic efficiency for formate production.

## Feature extraction of microwave annealed hematite photoanodes using the factor analysis of machine learning model

(<sup>1</sup>*Chuo University*) ○Kaori Matsuzawa,<sup>1</sup> Yuya Nagai,<sup>1</sup> Kenji Katayama<sup>1</sup>

**Keywords:** Microwave Annealing; Hematite; Machine Learning

In recent years, fossil fuel resources have been depleted, and photoelectrochemical water splitting reactions using sunlight are attracting attention as a new energy source. Hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a photocatalyst, is inexpensive, abundant on earth, and responds to visible light. Therefore, hematite is a promising photoanode for photoelectrochemical water splitting cells. In a conventional fabrication of hematite photoanode, one of the issues was reproducibility of performance and formation of inactive samples with a certain ratio. On the other hand, we have introduced the microwave annealing method to reduce the annealing time and improving reproducibility. We found that all the samples showed photoelectrochemical (PEC) performance higher than a threshold (photocurrent density > 0.05 mA/cm<sup>2</sup>). In this study, we identified the physical/chemical factors that cause the differences with the conventional preparation method by using the machine learning (ML) and its model analysis.

We prepared 54 samples using a conventional method and 36 samples using the microwave annealing method. In ML, an SVM model was constructed using the XRD peak intensities and electrochemical parameters obtained for the samples as input data (X) and the photocurrent at 1.23 V (vs. RHE) as output data (Y). From the Shapley additive explanation (SHAP) analysis of the constructed ML model, three important factors in the analytical data for the PEC performance were determined. In Figure, the contribution of the selected factors to the PEC performance was plotted. (The color indicates the amplitude of the feature values for each sample and the horizontal value corresponds to the contribution to the PEC performance.) The maker type indicates the annealing method (microwave and conventional furnace). The distribution was clearly divided in R3 (interfacial resistance) and XRD peak4 (FTO) depending on the annealing methods. Then, the two factors were controlled by the annealing devices. It was suggested that the surface conditions of hematite and FTO were affected by the annealing, resulting in the PEC performance.

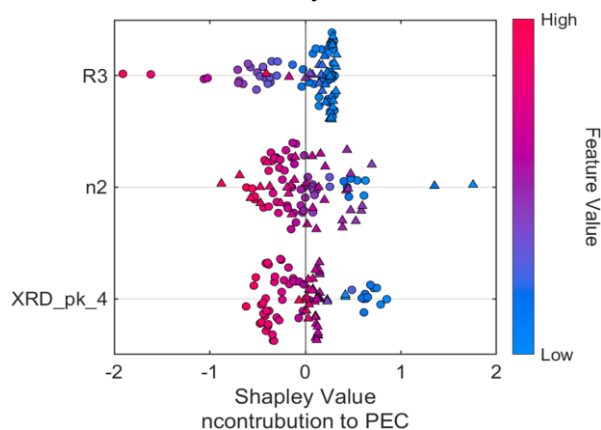


Figure SHAP analysis result for determination of the PEC performance. ○: general furnace, △: microwave furnace.

## 酸化亜鉛ナノ結晶を用いたパーフルオロアルキル化合物の近紫外光分解メカニズムの解明

(立命館大生命科学<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○金尾 周平<sup>1</sup>・山口 真依<sup>1</sup>・豊田 悠斗<sup>1</sup>・岡安 祥徳<sup>1</sup>・永井 邑樹<sup>1</sup>・小林 洋一<sup>1,2</sup>

Mechanistic insight into photoinduced defluorination of perfluoroalkyl substances by zinc oxide nanocrystals (<sup>1</sup>*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, <sup>2</sup>*PRESTO JST*) ○Shuhei KANAO<sup>1</sup>, Mai YAMAGUCHI<sup>1</sup>, Yuto TOYOTA<sup>1</sup>, Yoshinori OKAYASU<sup>1</sup>, Yuki NAGAI<sup>1</sup>, Yoichi KOBAYASHI<sup>1,2</sup>

Perfluoroalkyl substances (PFASs), including perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), have found extensive use in industrial applications. However, their high chemical stability leads to environmental persistence and severe waste management challenges. Recently, we successfully decomposed PFASs by visible light irradiation of CdS nanocrystals (NCs)<sup>1</sup>. However, leaching of cadmium poses another significant environmental concern. In this study, we demonstrate that zinc oxide (ZnO) NCs, known for their low toxicity, achieve 92% defluorination of PFOS into fluoride ions (F<sup>-</sup>) under 365-nm LED irradiation within 24 hours.

**Keywords** : Perfluoroalkyl substances; Perfluorooctanesulfonic acid; Semiconductor nanocrystals; Zinc oxide; Photocatalysts

パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)などのパーフルオロアルキル物質(PFAS)は、幅広い産業で利用されているが、その高い環境残留性、難分解性が問題となっている。近年我々は硫化カドミウムナノ結晶(NCs)への可視光照射により、PFOSをフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)まで分解できることを報告している。<sup>1</sup>一方で、カドミウムの溶出が課題であり、代替物質の探索が必要である。本研究では、毒性が低い酸化亜鉛(ZnO) NCsを用い、PFASの分解メカニズムについて詳細に検討したので報告する。

1.2 μmol の PFOS カリウム塩、0.11 mmol の TEOA、5 mg の酢酸配位 ZnO NCs、1.0 mL の Milli-Q 水を 10 mm 石英セルに入れ、1 時間窒素バブリングを行い、光分解反応用溶液を調製した。脱フッ素化率(*overall deF%*)は、イオンクロマトグラフィーで得られる F 濃度から決定した。反応溶液に対して、365 nm LED (868 mW/cm<sup>2</sup>)を室温で 24 時間照射すると、*overall deF%*は 92%に達した。また、粒径(*D*)の異なる ZnO NCs(*D*=5.2, 17 nm)を用いて、異なる強度の LED 光を 3 時間照射し分解実験を行うと、*overall deF%*に非線形性が見られた(Fig. 1)。この結果は、ZnO NCs を用いた光分解には、オージェ再結合以外の律速過程が存在することを示唆している。

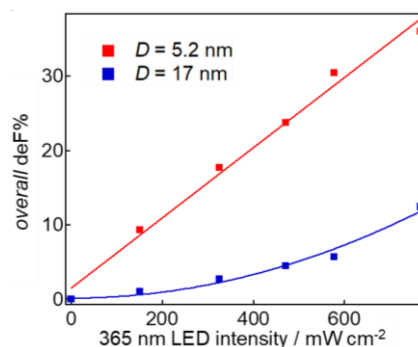


Fig. 1 Dependence of the *overall deF%* on light intensity.

- 1) Y. Arima, Y. Okayasu, D. Yoshioka, Y. Nagai, Y. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202408687.



## コアシェル半導体ナノ結晶を用いたパーフルオロアルキル化合物の可視光分解

(立命館大生命科学<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○田中 恒輝<sup>1</sup>・永井 邑樹<sup>1</sup>・小林 洋一<sup>1,2</sup>  
 Visible light induced decomposition of perfluoroalkyl substances by core-shell semiconductor nanocrystals (<sup>1</sup>*Ritsumeikan Univ.*, <sup>2</sup>*PRESTO JST*) ○Koki Tanaka,<sup>1</sup> Yuki Nagai,<sup>1</sup> Yoichi Kobayashi<sup>1,2</sup>

Recently, we achieved efficient decomposition of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) by irradiation of visible LED light to cadmium sulfide nanocrystals (CdS NCs).<sup>1</sup> However, Cd leaching into the aqueous solution pose practical application. In this study, we report the synthesis of CdS NCs coated with zinc sulfide (ZnS), creating CdS/ZnS core/shell nanocrystals (CdS/ZnS NCs), and their application in visible-light-induced PFOS decomposition in aqueous solutions. Aqueous solutions of CdS and CdS/ZnS NCs (1 or 3 ML) were prepared with triethanolamine and PFOS and irradiated with 405-nm LED light. Coating CdS NCs with ZnS was found to reduce the PFOS C-F bond decomposition rate.

**Keywords:** organic fluorine compounds; nonlinear optical process; perfluorooctanesulfonic acid; semiconductor nanocrystals; photocatalysts

近年我々は、硫化カドミウムナノ結晶 (CdS NCs) と可視光を用いて、難分解性のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) を室温常圧下で高効率に分解することに成功している。<sup>1</sup> 一方、CdS NCs は Cd が溶出することから、それらを抑制する必要がある。本研究では、CdS NCs 表面を硫化亜鉛 (ZnS) で被覆した CdS/ZnS コアシェルナノ結晶 (CdS/ZnS NCs) を合成し、可視光照射による PFOS 分解を検証したので報告する。

粒子直径 4.3 nm の CdS NCs に、1、3 層の ZnS 層で CdS 表面を被覆した水溶性 CdS/ZnS NCs (配位子は 3-メルカプトプロピオン酸) をそれぞれ合成した。その水溶液にトリエタノールアミン (正孔捕捉剤)、PFOS を加え、窒素下、室温常圧下で可視光 (405 nm, 730 mW) を 12 時間照射した。イオンクロマトグラフィーから脱フッ素化率を算出したところ、ZnS 層を厚くするほどわずかに脱フッ素化率が低下するものの、CdS/ZnS NCs は CdS NCs と同様に高い PFOS 分解能を有していることが明らかになった。

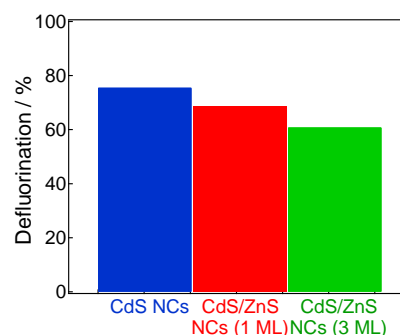


Fig. 1 Decomposition of PFOS by 405-nm LED light irradiation to CdS, CdS/ZnS NCs (1 ML), and CdS/ZnS NCs (3 ML)

- 1) Y. Arima, Y. Okayasu, D. Yoshioka, Y. Nagai, Y. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408687.

## 含酸素メラミン誘導体を用いる窒化炭素の合成と光触媒活性

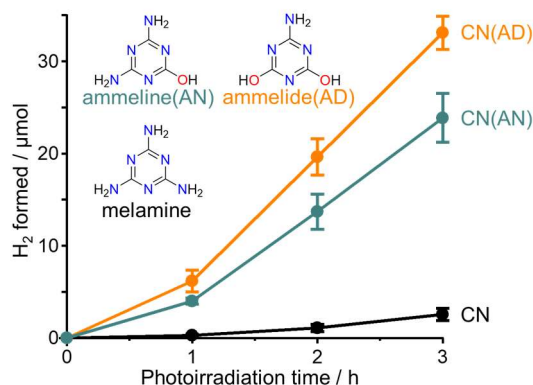
(阪大院基礎工) ○宮田 和樹・白石 康浩・平井 隆之

Photocatalytic activity of carbon nitride semiconductors synthesized with oxygen-containing melamine derivatives (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kazuki Miyata, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

Graphitic carbon nitride (CN) semiconductors have been considered the promising sunlight-driven photocatalysts for the development of sustainable energy society because they can be prepared by a simple pyrolysis of inexpensive precursors such as melamine. However, they suffered from low photocatalytic activity. A simple way for improving their activity is necessary. Here, we report that the CN powders prepared by a pyrolysis of oxygen-containing melamine derivatives such as ammeline (AN) and ammelide (AD) showed much higher activity for photocatalytic H<sub>2</sub> generation than the CN powder prepared from melamine in the presence of Pt co-catalyst under visible light. Several analyses indicated that the enhanced activity may originate from the enlarged specific surface areas owing to the formation of porous CN powders. **Keywords :** Carbon nitride; hydrogen; hydroxyl group; photocatalyst

持続可能エネルギー社会実現のためには、安価な半導体光触媒による物質変換技術の開発が鍵を握る。なかでも、グラファイト状窒化炭素 (CN) 半導体は、メラミンなどの安価な前駆体を加熱重合する簡便な方法により合成できるほか、可視光応答性を有するため広く研究されている。しかし、通常の合成法では、比表面積の小さな粒子が生成するため、光触媒活性は低い。そのため、シンプルな合成法により高比表面積粒子を合成する方法が必要である。本研究では、含酸素メラミン誘導体であるアンメリン (AN) およびアンメリド (AD) を前駆体として加熱重合することにより、高比表面積の CN 粒子が生成し、高い光触媒活性を示すことを見出した。

メラミン、AN、または AD を熱分解 (550 °C、3 h) することにより触媒粉末を調製した。Figure 1 には、塩化白金酸を含むトリエタノールアミン水溶液に各触媒粉末を懸濁させ、Ar 雰囲気下 (50 kPa) で可視光 ( $\lambda > 420$  nm) を照射した場合の H<sub>2</sub> 生成量を示している。メラミンから合成した CN の活性は低いが、含酸素誘導体から合成した CN(AN) および CN(AD) の H<sub>2</sub> 生成量は極めて高いことが分かった。CN は無孔質粒子であるが、CN(AN) および CN(AD) 粉末にはメソおよびマクロポアが含まれ、大きな比表面積を有する。含酸素前駆体を加熱重合させると、重合性官能基 (アミノ基) の欠落により、メレム間に不連続部位が生成する。これがポアを形成させ、比表面積を増大させると考えられる。このような活性表面の増加が飛躍的な活性増加を発現させると考えられる。



**Figure 1.** Amount of H<sub>2</sub> generated during photoirradiation of respective CN powders in a TEOA solution (10 vol%) containing Pt precursor under visible light ( $\lambda > 420$  nm, solar simulator), Ar (50 kPa).

## 長波長吸収共役ポリマーと Ru(II)-Ru(II)超分子光触媒のハイブリッドによる高機能 CO<sub>2</sub>還元光触媒反応

(広島大学<sup>1</sup>・東京科学大学<sup>2</sup>・University of Strathclyde<sup>3</sup>) ○中尾 貴介<sup>1</sup>・Sunghan Choi<sup>1</sup>・榊原 教貴<sup>2</sup>・Ewan McQueen<sup>3</sup>・Sebastian Sprick<sup>3</sup>・石谷 治<sup>1</sup>

High performance of a hybrid consisting of long-wavelength absorbing conjugated polymer and a Ru(II)-Ru(II) supramolecular photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction (<sup>1</sup>Hiroshima University, <sup>2</sup>Institute of Science Tokyo, <sup>3</sup>University of Strathclyde) ○Kisuke Nakao,<sup>1</sup> Sunghan Choi,<sup>1</sup> Noritaka Sakakibara,<sup>2</sup> Ewan McQueen<sup>3</sup>, Sebastian Sprick<sup>3</sup>, Osamu Ishitani<sup>1</sup>

Reduction of CO<sub>2</sub> using solar light as energy has attracted attention as technology for solving global warming and shortage of energy and carbon resources. Recently, we reported hybrid photocatalysts consisting of conjugated polymer semiconductors and metal-complex (photo)catalyst, which efficiently reduce CO<sub>2</sub>. However, these hybrid photocatalysts can absorb only relatively high-energy visible light. In this presentation, we report a new hybrid photocatalyst composed of poly(dibenzothiophenesulfone-pyrene) (P31), and a Ru(II)-Ru(II) binuclear metal complex, which can absorb longer wavelength light ( $\lambda_{\text{abs}} \leq 550$  nm), for CO<sub>2</sub> reduction (Figure 1). This hybrid photocatalyst was dispersed in a DMA/TEOA mixed solution, and irradiated under a CO<sub>2</sub> atmosphere, at  $\lambda_{\text{ex}} = 530$  nm to give formate selectively. The turnover number of the formate formation after the irradiation for 144 h was over 170,000.

**Keywords :** Carbon dioxide reduction photolysis reaction; Hybrid photocatalyst; Conjugated photocatalyst; Supramolecular photocatalyst

太陽光をエネルギー源とした CO<sub>2</sub>還元反応は、地球温暖化とエネルギー・炭素資源の枯渇への対策技術として注目されている。最近我々は、共役ポリマー半導体と金属錯体（光）触媒を組み合わせたハイブリッド光触媒が優れた CO<sub>2</sub>還元触媒能を示すことを報告した<sup>1)</sup>。しかし、このハイブリッド光触媒の可視光吸収は比較的短波長に限られる。

本発表では、より長波長の可視光 ( $\lambda_{\text{abs}} \leq 550$  nm)を吸収する共役ポリマー光触媒 poly(dibenzothiophenesulfone-pyrene) (P31)と Ru(II)複核錯

体超分子光触媒(RuRu')から成る新たなハイブリッド光触媒の合成と優れた CO<sub>2</sub>還元触媒能に関して報告する (図 1)。この光触媒を DMA/TEOA 混合溶液中に分散し、CO<sub>2</sub>雰囲気下 530 nm の光を照射するとギ酸イオンが高選択的に生成した。144 時間光照射すると、ギ酸イオン生成のターンオーバー数は 17 万を超え、高い耐久性を示すことがわかった。

1) N. Sakakibara and O. Ishitani, et al., *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 18146-18160

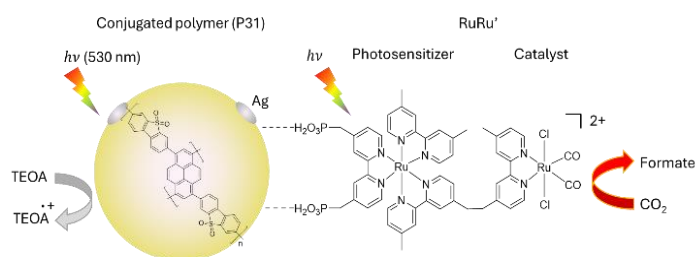


図 1. 共役ポリマー光触媒 (P31) と Ru(II)複核錯体超分子光触媒による CO<sub>2</sub>還元反応

## Fe-MOF/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>光触媒を用いた CO<sub>2</sub> の還元

(早大先進理工) ○小林 俊範・川上 愛咲子・何 婕・古川 行夫

Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Fe-MOF and Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Toshinori Kobayashi, Usako Kawakami, Jie He, Yukio Furukawa

Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into value-added chemicals and fuels using renewable solar energy is a promising method for resolving energy and environmental issues. However, the efficiency of CO<sub>2</sub> photoreduction reaction is extremely low. It is necessary to develop new photocatalyst. Recently, metal-organic frameworks (MOFs) have been studied as CO<sub>2</sub> photoreduction catalyst. In this study, we investigated CO<sub>2</sub> photoreduction using Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and Fe-MOF synthesized from Fe<sup>3+</sup> and terephthalic acid or its derivatives, as catalyst. In a typical experiment, CO<sub>2</sub> gas was bubbled into the mixture of 25 mL acetonitrile and 5 mL triethanolamine in a reaction cell with a quartz window. Then, 5 mg MOF and 80 mg Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O were added into the solution. This mixture was irradiated with 1 SUN (100 mW/cm<sup>2</sup>) of artificial sunlight. The main product was CO. The amount of CO was determined using IR spectroscopy, and CO production rate per 1 g Fe-MOF was calculated. Reaction conditions were investigated. The highest CO production rate was 7.3 mmol/h·g<sub>MOF</sub>. The amount of CO product was independent of the amount of Fe-MOF, which indicates that CO production rate is not a good indicator of photocatalytic activity. Reaction efficiencies based on the amount of CO<sub>2</sub> in the solution were calculated; the highest efficiency was 1.2 %.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> Reduction; Metal Organic Framework; Photocatalysis; Carbon Recycling

温室効果ガス CO<sub>2</sub> を燃料や有用化合物に変換して再利用する「カーボンリサイクル」の一つとして、再生可能エネルギーである太陽光により、光触媒を用いて CO<sub>2</sub> の還元反応が検討されているが、反応収率は低く、効率の高い光触媒の開発が必須である。金属有機構造体 (MOF) は、金属イオンと有機配位子から構築される結晶性多孔質材料であり、近年 CO<sub>2</sub> 光還元への応用が盛んに研究されている。本研究では、Fe<sup>3+</sup> とテレフタル酸またはその誘導体から合成した Fe-MOF と Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> を光触媒に用いて、CO<sub>2</sub> 光還元に関して検討した。石英板を窓板とした反応容器に溶媒であるアセトニトリル 25 mL と犠牲試薬トリエタノールアミン 5 mL をいれて CO<sub>2</sub> 気体をバブルして飽和させ、その後、合成した MOF 5 mg と Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 80 mg を加え、攪拌しながら疑似太陽光照射装置で 1 SUN (100 mW/cm<sup>2</sup>) の光を照射した。主生成物は CO であった。反応容器内の気相の IR スペクトルから発生した CO の定量分析を行い、MOF 1 g あたりの CO 生成速度を求めた。反応条件を変えて CO 生成量の Fe-MOF 量依存性や Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 量依存性などを検討した。その結果、CO 生成速度の最高値は 7.3 mmol/h·g<sub>MOF</sub> と高い値を得た。また、CO 生成量は Fe-BDC 量に全く依存しなかった。この結果は、MOF 1 g あたりの生成速度 (mmol/h·g<sub>MOF</sub>) は光触媒活性を評価するのに不適切であることを示している。反応液中の飽和 CO<sub>2</sub> 量を基にして CO の収率を計算すると、最高値で 1.2 % であった。

## 光/生体触媒によるアセト酢酸を原料とした生分解性高分子モノマー合成に関する研究

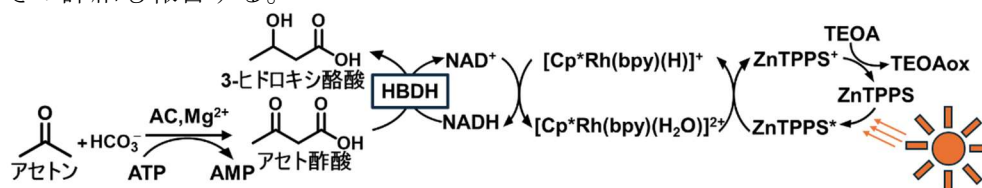
(大阪市大<sup>1</sup>・大阪公大<sup>2</sup>) ○久保 誠貴<sup>1</sup>・天尾 豊<sup>1,2</sup>

Biodegradable polymer precursor synthesis from acetoacetate using photo/biocatalyst system

(<sup>1</sup>Osaka City University, <sup>2</sup>Osaka Metropolitan University) ○Masaki Kubo,<sup>1</sup> Yutaka Amao<sup>1,2</sup>

Recently, large-scale environmental pollution by plastic has given rise to public discussion and utilization of biodegradable plastics attracts much attention to solving this problem. The system of visible-light-driven 3-hydroxybutyrate synthesis from acetone and CO<sub>2</sub> has been reported<sup>1</sup>. This system has been constructed by combining the NAD<sup>+</sup> photoreduction system consisting of zinc *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (ZnTPPS) and pentamethylcyclopentadienyl 2,2'-bipyridyl rhodium (III) complex [Cp<sup>\*</sup>Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> and biocatalyst consisting of 3-hydroxybutyrate dehydrogenase (HBDH) and acetone carboxylase to produce 3-hydroxybutyrate, the monomer of biodegradable polymer poly-(3-hydroxybutyrate). In this system, the conversion of acetoacetate to 3-hydroxybutyrate using visible light is the rate-limiting step, and the relationship between NADH regeneration and HBDH needs to be clarified. In this study, the concentration dependence of NAD<sup>+</sup> in visible light-driven 3-hydroxybutyrate synthesis was investigated. In addition, the effect of changes in HBDH concentration on the efficiency of 3-hydroxybutyrate synthesis was investigated and its details are also reported.

近年プラスチックによる大規模な環境汚染が大きな問題となっており、その解決策として生分解性プラスチックの利用が注目されている。当研究室では亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォネート (ZnTPPS) およびペンタメチルシクロペンタジエニル 2, 2'-ビピリジルロジウム (III) 錯体 [Cp<sup>\*</sup>Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> で構成される NAD<sup>+</sup> 光還元系に、生体触媒としてアセトンカルボキシラーゼおよび 3-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素 (HBDH) を添加した可視光利用によるアセトンと二酸化炭素を原料とする生分解性高分子モノマー3-ヒドロキシ酪酸合成系 (図 1)を報告している<sup>1)</sup>。この反応系では、可視光を利用したアセト酢酸から3-ヒドロキシ酪酸への変換が律速であり、NADH 再生と HBDH との関係を明らかにする必要がある。そこで本研究では可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸合成における NAD<sup>+</sup>の濃度依存性を調べた。加えて、HBDH 濃度依存を調べることで 3-ヒドロキシ酪酸合成効率への影響について検討したのでその詳細も報告する。



TEOA: Triethanolamine

ZnTPPS: Zinc *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin

NAD<sup>+</sup>: Nicotinamide adenine dinucleotide

図 1. TEOA を電子供与体、ZnTPPS を光増感剤、[Cp<sup>\*</sup>Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>を電子伝達体、HBDH を触媒として用いた可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸生成系

1) Y. Kita, Y. Amao, *Green Chemistry*, **2023**, 25, 2699



## Preparation of Silica-Coated ZnO with Oxygen Vacancy to Enhance the Performance of Photocatalytic Methane Oxidation

(Graduate School of Human and Environment Study, Kyoto University) ○Han Zhang, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida

**Keywords:** Photocatalyst; Methane Oxidation; Zinc Oxide; Defects

Methane has a significantly higher global warming potential compared to carbon dioxide. Consequently, converting methane to carbon dioxide through oxidation reactions represents an effective strategy for mitigating global warming. However, due to the low reactivity of methane, this reaction typically requires high-temperature conditions over 200 °C. The application of photocatalysis to methane oxidation has been investigated, and among various photocatalytic materials, ZnO has been studied as a photocatalyst for methane oxidation due to its low cost and superior performance compared to other photocatalysts including TiO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> However, its poor thermal stability has significantly hindered the mechanistic studies and applications of ZnO. In this study, ZnO@SiO<sub>2</sub> core-shell photocatalysts with high thermal stability were synthesized, and the photocatalytic performance was investigated.

The ZnO@SiO<sub>2</sub> core-shell photocatalysts (ZnO@SiO<sub>2</sub>) were synthesized by two-step processes. First, ZnO nanoparticles were prepared by thermal decomposition of zinc oxalate dihydrate at 350 °C. Then, the prepared ZnO nanoparticles were coated with SiO<sub>2</sub> via hydrolysis of tetraethyl orthosilicate.

The particle growth during the heat treatment at 600 °C was significantly suppressed with the SiO<sub>2</sub> coating while severe aggregation proceeded in pristine ZnO from 11.1 to 49.8 nm, which were evaluated by the XRD line width. Moreover, the high-temperature treatment increased the absorption in the visible range in ZnO@SiO<sub>2</sub> and ZnO, which can be attributed to the defects in ZnO. Figure 1 shows the results of the photocatalytic methane oxidation using a fixed bed flow system. The bare ZnO before and after the heat treatment exhibited very low photocatalytic activity for methane oxidation under visible light irradiation. In contrast, the ZnO@SiO<sub>2</sub> photocatalyst showed a higher methane conversion under visible light. This high activity is likely to be achieved by simultaneously suppressing particle growth and introducing defects.

1) X. Chen et al., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12273.

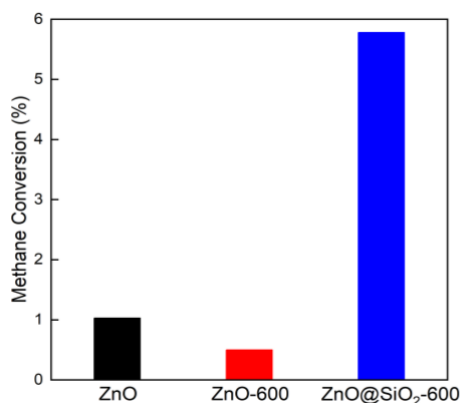


Fig. 1 Methane conversion in photocatalytic methane oxidation on ZnO, ZnO treated at 600 °C (ZnO-600), and ZnO@SiO<sub>2</sub> treated at 600 °C (ZnO@SiO<sub>2</sub>-600) under visible light irradiation.

## Tandem photothermal steam reforming of methane using gap reactor

(Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University) ○Haochen Wang, Yuko Nishino, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida

**Keywords:** Photothermal Catalysis; Steam Reforming of Methane; Nickel Catalysts; Reactor

Solar steam reforming of methane (SRM,  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) is an attractive approach to convert solar energy to the chemical energy of hydrogen or synthesis gas.<sup>1</sup> SRM is highly endothermic, requiring high temperatures above 873 K to achieve a high conversion level. In this study, photothermal SRM was investigated using a tandem reaction system of the Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for SRM and Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts for water-gas shift. In this reaction system, direct irradiation to the SRM catalyst formed a temperature gradient, which was utilized to promote downstream WGS reaction.

Moreover, a reactor composed of a quartz tube and quartz filler welded inside the tube, in which the catalysts were filled in the gap between the quartz tube and the filler (named a gap reactor), was investigated for suppression of the reverse reaction in SRM. As shown in Fig. 1, the gap reactor achieved a higher methane conversion of 83.5% (the surface temperature of the reactor: 1078 K) compared to the conventional tubular reactor with an inner diameter of 4 mm. Furthermore, the CO<sub>2</sub> selectivity improved significantly from 47.8 to 77.8% using an insulation unit, which covered the WGS region to increase the temperature. Throughout the investigation, we successfully improved the CH<sub>4</sub> conversion by suppressing the reverse reaction and enhanced CO<sub>2</sub> selectivity by promoting the water gas shift reaction at the low-temperature zone.

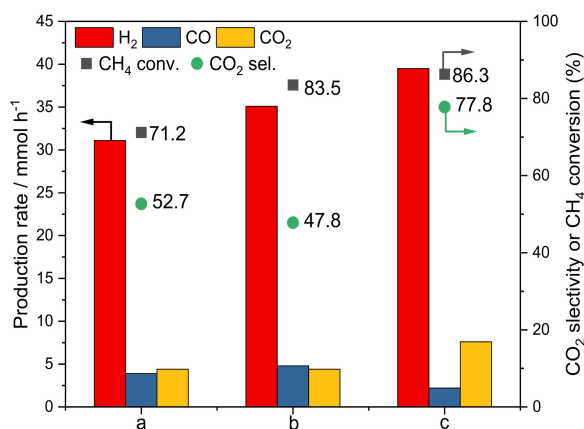


Fig. 1 Effect of the reactor shape and insulation on the catalyst performance for the SRM reaction. (a): tubular reactor without insulation, (b): gap reactor without insulation, and (c): gap reactor with insulation.

1) Román-Leshkov et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 1991.

## Ni ナノ粒子の Ni サイトを Ru 原子で置換した Ni–Ru/ZrO<sub>2</sub> 光触媒を用いた光量と温度を変化させた CO<sub>2</sub> 光還元反応

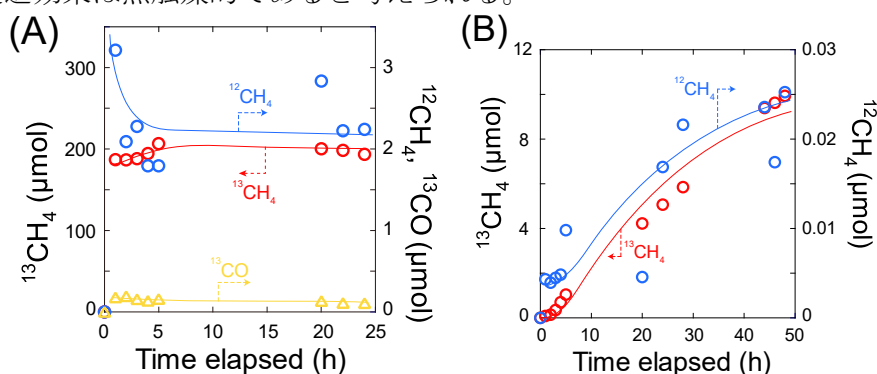
(千葉大<sup>1</sup>・中国成都バイオガス科学研<sup>2</sup>) ○佐々木 将人<sup>1</sup>・張 宏偉<sup>2</sup>・大弓 知輝<sup>1</sup>・泉 康雄<sup>1</sup>

CO<sub>2</sub> photoreduction by changing light intensity and temperature using Ni–Ru/ZrO<sub>2</sub> photocatalyst in which Ni sites of Ni nanoparticles are replaced by Ru atoms (<sup>1</sup>Chiba University, <sup>2</sup>Chengdu Biogas Institute) ○Masahito Sasaki<sup>1</sup>, Hongwei Zhang<sup>2</sup>, Tomoki Oyumi<sup>1</sup>, Yasuo Izumi<sup>1</sup>

Ru atom was incorporated into a Ni/ZrO<sub>2</sub> photocatalyst to form Ni–Ru alloy nanoparticles, which were tested for the CO<sub>2</sub> photoreduction using <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Under UV–visible irradiation at 1.4 W cm<sup>-2</sup>, the <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> formation rate reached 8.9 mmol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. However, when the quartz reactor was cooled using water bath under identical conditions, the rate reduced to 10 μmol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, equivalent to that using Ni/ZrO<sub>2</sub> (Figure 1A, B). Based on the Debye–Waller factor change provided by EXAFS curve-fit analysis revealed an increase in Ni site temperature, while Ru sites showed no changes. Furthermore, DFT calculations demonstrated that the Ni–Ru surface enabled stable CO<sub>2</sub> adsorption and lowered CH<sub>x</sub> hydrogenation activation energy compared to values on the Ni surface. These findings suggest that catalytic effect of Ru in Ni–Ru/ZrO<sub>2</sub> is thermal.

**Keywords :** CO<sub>2</sub> Photoreduction; Nickel; Ruthenium; EXAFS;; DFT calculations

Ni/ZrO<sub>2</sub> 光触媒に Ru を添加し、Ni と Ru の合金ナノ粒子を担持して <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> 下で CO<sub>2</sub> 光還元反応を行った。1.4 W cm<sup>-2</sup> 紫外可視光照射下では <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> が 8.9 mmol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> の速度で生成したが、石英反応管を水冷した 1.4 W cm<sup>-2</sup> 紫外可視光照射下では、<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> の生成速度は 10 μmol h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> であり、同条件での Ni/ZrO<sub>2</sub> の活性と変わらなかった(Figure 1A, B)。光還元反応中の EXAFS を測定し Debye–Waller 因子を調べた結果、Ni サイトの温度は上昇したが、Ru サイトの温度に変化はなかった。さらに DFT 計算では、Ni 表面と比べて Ni–Ru 表面では CO<sub>2</sub> が安定に吸着し、CH<sub>4</sub> 生成過程での CH<sub>x</sub> 種の水素化の活性化エネルギーが低下していた。以上より、Ni–Ru/ZrO<sub>2</sub> 中における Ru の反応促進効果は熱触媒的であると考えられる。



**Figure 1.** CO<sub>2</sub> 光還元反応生成物の経時変化。(A) 1.4 W cm<sup>-2</sup> 紫外可視光照射下。(B) 反応管の水冷を伴う 1.4 W cm<sup>-2</sup> 紫外可視光照射下。



ニッケル金属ナノ粒子を担持させた TiO<sub>2</sub> 光触媒の表面酸素欠陥と TiO<sub>2</sub> 結晶相の違いによる、メタン生成活性の比較

(千葉大院<sup>1</sup>) ○関根 悠太<sup>1</sup>・大弓 知輝<sup>1</sup>・泉 康雄<sup>1</sup>  
Comparison of activity to methane production by the difference of surface oxygen vacancy and crystalline phase on TiO<sub>2</sub> photocatalyst combined with nickel metal nanoparticles  
(Chiba University) ○Yuta Sekine・Tomoki Oyumi・Yasuo Izumi

Photocatalysts have been studied as a method of converting carbon dioxide into useful substances. In this study, carbon dioxide was converted to mostly methane using TiO<sub>2</sub> loaded with Ni and examined how the number of surface oxygen defects and the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> affect the photocatalytic activity. Five kinds of TiO<sub>2</sub> supports, JRC-TIO-1, JRC-TIO-6, JRC-TIO-14, JRC-TIO-15, and Rutile-W were combined with Ni nanoparticles by liquid phase reduction method. The synthesized catalysts were subjected to <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> photoreaction tests: Ni-JRC-TIO-6 produced the highest amount of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> with the activity of 2 mmol h<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. The number of oxygen vacancy associated <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> on the surface by photoexchange reaction under <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and mean particle size of Ni nanoparticles associated with those of TiO<sub>2</sub> enabled superior performance of Ni-JRC-TIO-6 and Ni-JRC-TIO-14.

Keywords : Titanium oxide; Rutile; Photocatalysts; XAFS; XRD

二酸化炭素を有用な物質へと変換する方法として、光触媒は長い間研究されてきた。本研究では Ni を担持させた TiO<sub>2</sub> を用いて二酸化炭素をメタンなどへと変換し、表面酸素欠陥数や TiO<sub>2</sub> の結晶相の違いが生成物にどのような影響を与えるかを考察する。担体とする TiO<sub>2</sub> を JRC-TIO-1, JRC-TIO-6, JRC-TIO-14, JRC-TIO-15, Rutile-W の 5 種類に液相還元法により Ni ナノ粒子を担持させた。合成した触媒について <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の光反応試験に供し、生成物を確認した。JRC-TIO-6 から合成した触媒の <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> の生成量が一番多く、最高活性 2 mmol h<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> となった。<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 下での光交換反応により表面の酸素欠陥上の <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 数を求め、また TiO<sub>2</sub> 平均粒子径に依存した Ni 粒子径が小さいことから Ni-JRC-TIO-6 および Ni-JRC-TIO-14 の光触媒作用が優れていたことが分かる。

Table 1. Ni-TiO<sub>2</sub> 光触媒の性質と物性値

	Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Crystalline phase	Oxygen vacancy [(20 mg) <sup>-1</sup> ]
JRC-TIO-1	72.6	Anatase	0.72 × 10 <sup>17</sup>
JRC-TIO-6	96.4	Rutile	1.17 × 10 <sup>17</sup>
JRC-TIO-14	308	Anatase	2.11 × 10 <sup>17</sup>
JRC-TIO-15	50	Anatase: rutile =8:2	1.30 × 10 <sup>17</sup>
Rutile-W	8	Rutile	0.16 × 10 <sup>17</sup>

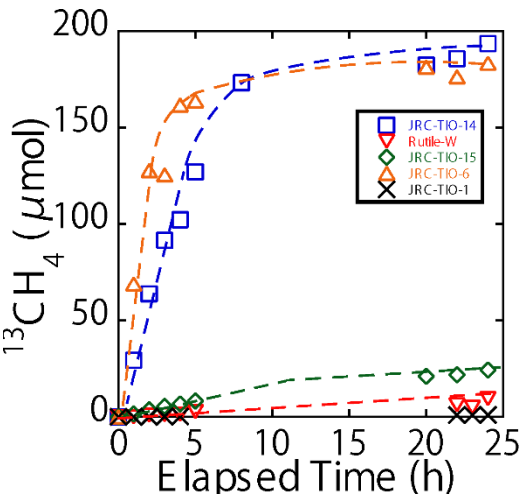


Fig. 1. 723 K H<sub>2</sub> 還元 Ni-TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いた <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 光反応試験。

## Ru 数原子粒子担持 CeO<sub>2</sub> を使用した光触媒的アンモニア合成

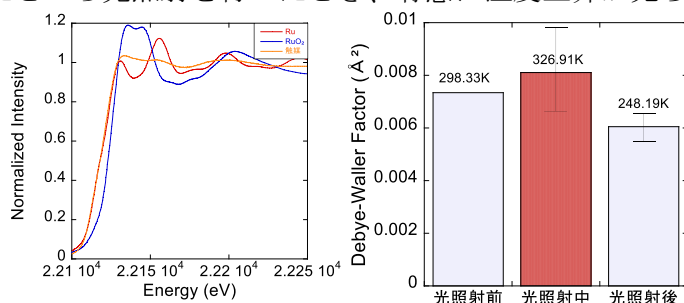
(1. 千葉大学院、2. (株) KRI) ○渡辺 裕太<sup>1</sup>、佐々木 将人<sup>1</sup>、能島 昭史<sup>2</sup>、牧野 伸彦<sup>2</sup>、久 正明<sup>2</sup>、中嶋 孝宏<sup>2</sup>、泉 康雄<sup>1</sup>

Photocatalytic ammonia synthesis using CeO<sub>2</sub> combined with Ru few-atom particles (1. Chiba University, 2. KRI) ○Yuuta Watanabe<sup>1</sup>, Masahito Sasaki<sup>1</sup>, Noujima Akifumi<sup>2</sup>, Makino Nobuhiko<sup>2</sup>, Hisa Masaaki<sup>2</sup>, Nakajima Takahiro<sup>2</sup>, Yasuo Izumi<sup>1</sup>

In this study, experiments are being conducted to investigate the amount of ammonia produced by UV/visible light irradiation tests under an environment in which a mixture of nitrogen and hydrogen gases flow over a Ru (10 wt%)/CeO<sub>2</sub> catalyst reduced in a high-temperature hydrogen environment. To measure the amount of ammonia generated, 20 μmol/L sulfuric acid was used at the end of the distribution channel to trap the generated ammonia, and the amount of ammonia generated was calculated backward from the change in electrical conductivity due to the neutralization reaction, and a maximum of 120 μmol/h/g<sub>cat</sub> was recorded. XAFS measurements were also performed to investigate the catalyst state, which was characterized by the formation of very small particles with a coordination number of Ru-Ru bonds of approximately 2.4. In addition, to confirm the temperature dependence of the reaction, the dependence of the Debye-Waller factors of the bulk and surface sites on temperature was calculated based on the correlated Debye model, and the temperature was determined from the Debye-Waller factors during light irradiation, which showed a significant temperature increase during light irradiation.

**Keywords :** Nano Particle; Ruthenium; Ammonia

本研究では高温水素環境下で還元した Ru(10wt%)/CeO<sub>2</sub>触媒に窒素と水素の混合ガスを流した環境下での紫外・可視光の照射試験を行いアンモニアの生成量を調べる実験を行っている。アンモニア生成量の測定には、流通路の終点に 20 μmol/L の硫酸を用いることで発生したアンモニアをトラップし、その中和反応による電気伝導度の変化からアンモニア生成量を逆算して求めたところ、最高 120 μmol/h/g<sub>cat</sub> が記録された。また、触媒の状態を調べるために XAFS による測定を行った結果、Ru-Ru 結合の配位数が約 2.4 と非常に小さな粒子を形成しているという特徴が見られた。加えて、反応の温度依存性を確認するために相関デバイモデルに基づきバルクサイトと表面サイトのデバイ・ワラー因子と温度との依存性を算出し、光照射時のデバイ・ワラー因子から温度を求めたところ光照射を行ったとき、有意に温度上昇が見られた。



**Figure 1** 触媒、参考物質 Ru K 吸収端 XANES 2 光照射時の XAFS 解析による温度図